

6. Golts G. A. *Teoreticheskie osnovy vzaimosvyazannogo razvitiya transporta i rasseleniya* [Theoretical Foundations of interconnected transport and resettlement], Moscow, Institute of Geography of the Academy of Sciences of the USSR Publ. House, 1985. 43 p.
7. Gromov N. N., Persianov V. A. (ed.) *Menedzhment na transporte* [Management of transport], Moscow, Akademiya Publ., 2006. 526 p.
8. Pertsik Ye. N. *Rayonnaya planirovka (geoekologicheskie aspekty)* [Regional Planners (geoecological aspects)], Moscow, Mysl Publ., 1973. 271 p.
9. Room A. Transport v otsenke gorodskikh territoriy [Transport in assessing urban areas]. *Arkhitectura. Stroitelstvo. Dizayn* [Architecture. Building. Design], 2005, no. 1, pp. 26–27.
10. Sarbaeva A. K., Bezuglova M. S. Oblasti realizatsii ekologicheskikh kart na primere Astrakhanskogo regiona [The implementation of environmental maps by example Astrakhan region]. *Ekologiya Rossii: na puti k innovatsiyam* [Ecology: Towards Innovation], 2014, no. 9, pp. 15–17.
11. Strunnye tekhnologii Yunitskogo. Gorodskoy navesnoy STYu [String Unitsky Technology. Urban hinged STU]. 1977–2013 A. E. Yunitskiy : *ofitsialnyy sayt* [1977–2013 A. E. Unitsky. The official website]. Available at: <http://www.yunitskiy.com/a2/a2.htm> (accessed: 18.05.2014).
12. Shtankova I. S., Penzar D. A., Voronkova K. I., Gusenkov A. V., Bezuglova M. S. Astrakhanskiy avtomobilnyy transport i zagryaznenie atmosfernogo vozdukh [Astrakhan road transport and air pollution]. *Ekologiya Rossii: na puti k innovatsiyam* [Ecology: Towards Innovation], 2014, no. 9, pp. 142–144.
13. Shtankova I. S., Bezuglova M. S. Problemy i perspektivy razvitiya rechnogo kruiznogo turizma v Astrakhanskoy oblasti [Problems and prospects river cruise tourism in the Astrakhan region]. *Astrakhanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya* [Astrakhan Bulletin of Environmental Education], 2014, no. 1 (27), pp. 215–217.
14. RSW: Rail SkyWay – Relsovaya nebesnaya doroga [RSW: Rail SkyWay – Rail heavenly road]. Available at: <http://rsw-online.ru> (daccessed: 18.05.2014).
15. Sky Way. *Sayt kompanii RSW Systems (po sisteme Yunitskogo)* [Website of RSW Systems (system Unitsky)]. Available at: http://sky-way.org/?utm_source=direct&utm_term=transport_yunitskogo (accessed: 18.05.2014).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЛОКУЛЯНТОВ Н-150 И А-1510

Шачнева Евгения Юрьевна

кандидат химических наук, доцент

Астраханский государственный университет

414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

E-mail: evgshachneva@yandex.ru

Рассмотрена возможность использования флокулянтов в нефтехимической промышленности. Приведена структура веществ и их основные свойства. Представлены данные о предельно-допустимой концентрации веществ данного класса. Изучены размеры частиц флокулянтов Н-150 и А-1510 (серии АК-631) в зависимости от ионной силы растворов. Рассчитаны радиусы частиц, толщина диффузионного слоя, толщина гидратной оболочки, а также величина молекулярной массы веществ. Исследована адсорбция флокулянтов Н-150 и А-1510 (серии АК-631) на опоках Астраханской области. Рассмотрено влияние различных характеристик на процесс сорбции, приведены изотермы статической сорбции веществ из водных растворов, рассчитано изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции. Представлены данные исследования кинетики адсорбции веществ из водных растворов, а также растворов с различной ионной силой опоками

Астраханской области. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для моделирования механизмов адсорбции.

Ключевые слова: сорбент, сорбция, флокулянт, радиус частиц, толщина диффузного слоя, толщина гидратной оболочки, вязкость, молекулярная масса вещества

STUDY OF ADSORPTION AND PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF FLOCCULANTS N-150 AND A-150

Shachneva Yevgeniya Yu.

C.Sc. in Chemistry

Associate Professor

Astrakhan State University

1 Shaumyan sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation

E-mail: evgshachneva@yandex.ru

The possibility of using flocculants in the petrochemical industry. Shows the structure of substances, as well as the basic properties and presents the maximum allowable concentration of substances of this class. Studied the particle size flocculants H-150 and A-1510 (series AK-631) depending on ionic strength. Calculated radii of particles, the thickness of the diffusion layer, the thickness of the hydration shell, and estimated molecular weight substances. Adsorption of flocculants H-150 and A-1510 (series AK-631) on flasks Astrakhan region. The influence of different characteristics of the process of sorption isotherms is given static sorption of substances from aqueous solutions are calculated: the enthalpy change (ΔH), isobaric-isothermal potential (ΔG) and entropy (ΔS) sorption. Presented data from a study of the kinetics of adsorption of substances from aqueous solutions as well as solutions with different ionic strength flasks Astrakhan region. The experimental results can be used to simulate the adsorption mechanisms.

Keywords: sorbent, sorption, flocculant, radius of particles, thickness of a diffusion layer, thickness of a hydrate cover, viscosity, molecular mass of substance

Область применения флокулянтов невероятно широка. Основными сферами использования этих веществ является очистка сточных и питьевых вод, а также нефтехимическая промышленность. Задачи применения реагентов в нефтехимическом производстве – увеличение нефтеотдачи полимерными гелями и системами, полимерное заводнение, регулировка стабильности, реологического свойства и водоотдачи буровых жидкостей, предотвращение набухания почвы и глин, укрепление скважин. Поэтому эти реагенты необходимы в нефтехимической промышленности. Их использование помогает улучшить качество выпускаемой продукции, а также вести контроль за чистотой состава нефтехимических веществ.

Флокулянты представляют собой высокомолекулярные вещества (ВМВ), растворимые в воде, вещества данного класса как самостоятельно, так и совместно с коагулянтами. Их действие основано на агрегации частиц посредством химического взаимодействия. Для флокулянтов характерна цепочечная структура макромолекул.

В качестве примера в таблице 1 приведены структуры флокулянтов различных классов.

Макромолекулы веществ содержат большое количество звеньев, связанных между собой силами химического сродства. Они (звенья) могут быть раз-

нородными (сополимеры) и однородными (гомополимеры). Как правило, флокулянты полидисперсны и представляют собой смесь полимергомологов с различными степенями полимеризации, молярной массой и длиной молекулярной цепочки [1–2, 4–6, 13–14].

Выбор типа флокулянта (катионный, анионный, неионогенный) обусловлен зарядом дисперсных частиц стоков, а также природой носителей этих зарядов (органические и неорганические ионы и особенности их строения).

Таблица 1

Полиакриламидные флокулянты [3]	
Название и структура элементарных звеньев	Применение
Неионогенный Полиакриламид $\text{—}(\text{—CH}_2\text{—CH—})_n\text{—}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O=C—NH}_2$	Наиболее эффективен при очистке природных и промышленных сточных вод, обезвреживании осадков, интенсификации углеобогащения и в целлюлозно-бумажной промышленности
Анионные Сополимер акриламида с акрилатом натрия $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—})_n\text{—}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O=C—NH}_2 \quad \text{O=C—O}^-\text{Na}^+$ Сополимер акриламида с 2-акрил-амидо-2-метилпропан-сульфонатом натрия $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—})_n\text{—}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O=C—NH}_2 \quad \text{O=C—R}$ R: $\text{NH—C(CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}^+$	Наиболее эффективны для обработки положительно заряженных дисперсий, сточных вод, хвостов флотации, при обогащении и регенерации полезных ископаемых, интенсификации нефтедобычи
Катионные Сополимер акриламида с N,N-диэтиламино-этилметакрилатом (R1) или его четвертичной солью (R2) $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—})_n\text{—}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O=C—NH}_2 \quad \text{O=C—R}_1 \text{ (или R}_2\text{)}$ R₁: $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$ R₂: $\text{—O—(CH}_2\text{)}_7\text{N}^+\text{—(C}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Br}^-$	Наиболее эффективны для отрицательно заряженных дисперсий; очистки вод, загрязненных органическими продуктами; для концентрирования и обезвреживания осадков

Флокулянты представляют собой достаточно токсичные вещества с выраженными кумулятивными свойствами. В таблице 2 в качестве примера приведены значения предельно-допустимых концентраций некоторых флокулянтов для водоемов хозяйственно-питьевого назначения.

Таблица 2

Величины ПДК синтетических флокулянтов (мг/дм ³) [13]		
Флокулянт	ПДК пит. вода	ПДК реч. вода
ПАА	2,0	—
ПАА (ТУ 6-02-5757604-6-88)	—	0,88
ПАА АК-618	—	0,04
ПАА АК-61	—	0,08

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Модельные растворы, приготовленные на дистиллированной воде с использованием химически чистых реактивов флокулянты серии АК-631 (Н-150, А-1510) (ТУ 6-02-00209912-41-94; изготовитель – ФГУП «Саратовский НИИ Полимеров «ООО «Гель-Сервис» г. Саратов); хлорид калия (KCl), х.ч.; фотоколориметр ПЭ-5400в; капиллярный вискозиметр; оборудование лабораторное – нагреватели, встряхиватели, посуда мерная и керамическая.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являются водные растворы флокулянтов серии АК-631 (Н-150, А-1510). В качестве метода исследования использовался вискозиметрический метод, в основе которого лежит измерение вязкости жидкости с использованием капиллярного вискозиметра.

Способ приготовления флокулянтов. Приготавливали 1,0 %-ные растворы флокулянтов с различным значением ионной силы растворов. При этом навеску сухого вещества вносили в стаканчик с 75 см³ дистиллированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и нагревании при 50 °С. После добавления всей порции флокулянта продолжали интенсивное перемешивание еще 1,5 ч до полного исчезновения комочков флокулянтов. Полученный раствор переносили в колбу емкостью 500 см³ и доводили её объем до метки дистиллированной водой. Через сутки раствор флокулянта готов к работе. Растворы не изменяют свои свойства (вязкость, прозрачность) в течение пяти суток [8, 12, 15].

Определение размеров частиц методом Геллера. Размеры частиц в водно-солевых растворах изучены с использованием метода Геллера [8, 12, 15]. Данный метод основывается на изменении коллоидными частицами рассеяния света в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы и длины волны падающего света. При этом с целью описания светорассеяния в коллоидной системе возможно использование следующего эмпирического уравнения:

$$A = \kappa \cdot \lambda^{-n}, \quad (1)$$

где κ – константа, не зависящая от длины волны, A – оптическая плотность раствора, λ – длина волны падающего света.

Полученная зависимость $\lg A$ от $\lg \lambda$ из уравнения (1) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n с минусом. Показатель степени n при этом зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = 8\pi \cdot r / \lambda, \quad (2)$$

где r – радиус частиц, λ – среднее значение длины волны падающего излучения.

По величине n находят соответствующее значение Z по таблице 3, а затем по формуле (2) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы.

Таблица 3

Показатель степени n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	3,812	3,686	3,575	3,436	3,284	3,121	3,06	2,807	2,657
z	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
n	2,533	2,457	2,379	2,329	2,075	1,974	1,635	1,584	–
z	6,5	7,0	7,5	8,0	8,01	8,5	9,0	9,5	–

С использованием уравнения (2) найдены радиусы частиц при различной ионной силе. Результаты расчетов приведены на рисунках 1, 2 и в таблице 4.

Таблица 4

Зависимость величин радиусов частиц флокулянтов от ионной силы растворов

Показатель	Флокулянт											
	А-1510						Н-150					
	Ионная сила											
	0	0,067	0,134	0,268	0,536	1,072	0	0,067	0,134	0,286	0,536	1,072
Радиус частиц г, нм	171,97	229,3	257,96	229,30	229,30	171,97	120,38	11083	114,65	112,74	114,56	112,74

На основании вышеописанной методики, были построены графические зависимости «lgA – lgλ» флокулянтов серии АК-631, приведенные на рисунках 1, 2.

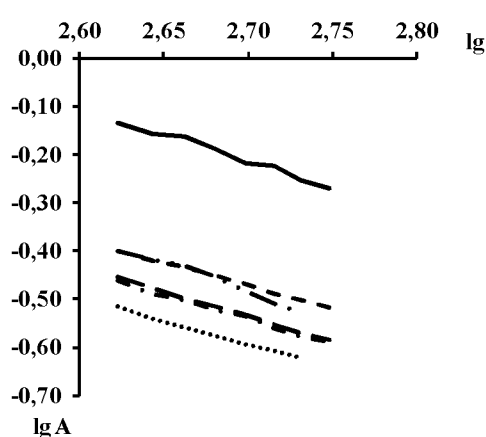


Рис. 1. Графическая зависимость «lgA – lgλ» для растворов флокулянта А-1510 при ионной силе: «—» – 0; «--» – 0,067; «...» – 0,134; «-·-» – 0,268; «— · —» – 0,536; «— · · —» – 1,072

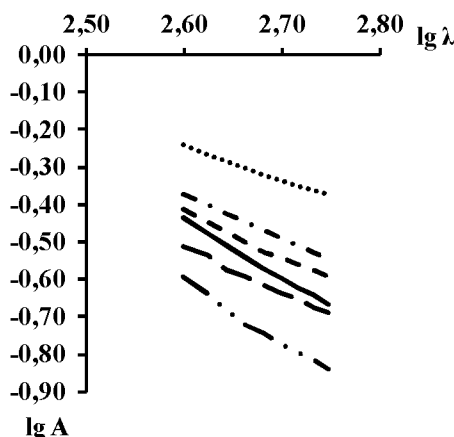


Рис. 2. Графическая зависимость «lgA – lgλ» для растворов флокулянта Н-150 при ионной силе: «—» – 0; «--» – 0,067; «...» – 0,134; «-·-» – 0,268; «— · —» – 0,536; «— · · —» – 1,072

Из представленных данных можно сделать следующий вывод: с увеличением концентрации растворов радиус частиц флокулянтов неравномерно уменьшается.

Определение толщины диффузного слоя. Для нахождения толщины диффузного слоя была использована следующая зависимость [8, 12, 15]:

$$L = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon^0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot \mu}}, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ε^0 – электрическая; $R = 8,313$ Дж/моль·К; T – температура ($T_1 = 277$ К, $T_2 = 298$ К, $T_3 = 313$ К); $F = 96500$ Кл; μ – ионная сила раствора (в наших опытах – это единственная переменная величина).

Зависимость толщины диффузного слоя от ионной силы раствора флокулянтов наглядно отображена на рисунке 3.

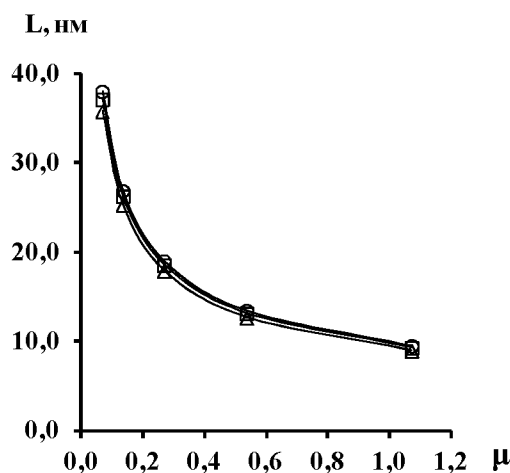


Рис. 3. Влияние ионной силы растворов на толщину диффузного слоя флокулянтов А-1510 и Н-150 в водных растворах: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

Исходя из представленного графика зависимости ионной силы раствора от толщины диффузного слоя частиц флокулянтов при различных температурах, необходимо отметить следующую закономерность: с увеличением ионной силы растворов толщина диффузного слоя частиц флокулянтов уменьшается. С ростом же температуры, при одинаковой ионной силе растворов, – увеличивается.

Определение толщины гидратных оболочек. При определении толщины гидратной оболочки была рассчитана вязкость растворов флокулянтов в растворах с различным значением ионной силы [8, 12, 15]. Вязкость растворов определяли с помощью вискозиметра. Для этого измеряли время истечения одинаковых объемов исследуемой жидкости $\tau_{жс}$ (растворов флокулянтов с различной ионной силой) и чистой воды $\tau_в$. Вязкость определяли с использованием выражения:

$$\eta_{жс} = \eta_в \cdot \frac{\rho_{жс} \cdot \tau_{жс}}{\rho_в \cdot \tau_в}, \quad (4)$$

где $\rho_{жс}$ – плотность исследуемого раствора, $\rho_в$ – плотность воды. Так как $\rho_{жс}$ и $\rho_в$ являются близкими, то:

$$\eta_{жс} = \eta_в \cdot \frac{\tau_{жс}}{\tau_в}. \quad (5)$$

Для определения толщины гидратной оболочки были рассчитаны вязкости растворов флокулянтов (5) в зависимости от ионной силы растворов. Графические зависимости изменения вязкости растворов флокулянтов от изменения ионной силы растворов представлены на рисунках 4, 5.

Необходимо отметить, что толщина гидратной оболочки всегда напрямую зависит от вязкости растворов и величины объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками, которые, как правило, уменьшаются с увеличением ионной силы растворов. Из представленных на рисунках зависимостей можно сделать следующий вывод: с увеличением ионной силы растворов вязкость водных растворов флокулянтов уменьшается. Было отмечено, что с ростом температуры, при одной ионной силе растворов, величина вязкости флокулянтов уменьшается, исключение составляют лишь флокулянты А-1510 и Н-150. Это можно объяснить различием в строении молекул флокулянтов, наличием структурных группировок, влияющих на взаимодействие между молекулами.

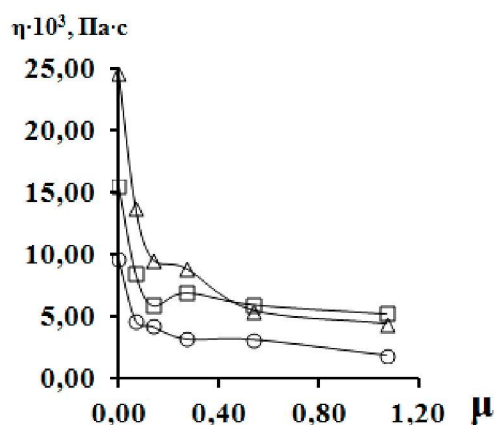


Рис. 4. Зависимость вязкости от ионной силы растворов флокулянта А-1510: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

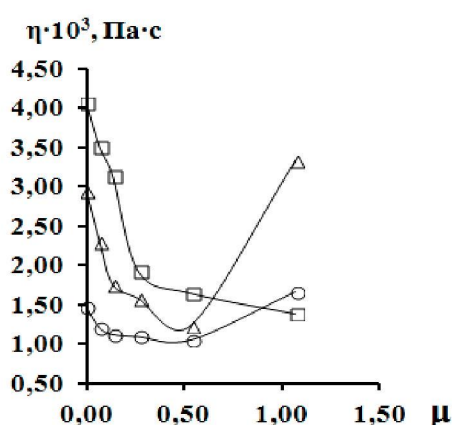


Рис. 5. Зависимость вязкости от ионной силы растворов флокулянта Н-150: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

Далее была также рассчитаны объемная доля дисперсной фазы с гидратными оболочками, объемная доля дисперсной фазы без гидратных оболочек (табл. 5 и 6), а также толщина гидратных оболочек частиц флокулянтов при различной ионной силе растворов (рис. 6 и 7).

Расчет объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками производили с использованием формулы Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 - \alpha \cdot \varphi), \quad (6)$$

где η – вязкость системы с концентрацией φ (г/дм³), η_0 – вязкость воды, α – коэффициент формы частиц. Преобразование (6) приводит к (7):

$$\varphi_{\Gamma} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot \alpha}. \quad (7)$$

А величину объемной доли дисперсной фазы без гидратных оболочек (φ_I) определяли с использованием следующего выражения:

$$\varphi^I = \frac{\varphi / \rho}{\varphi / \rho + \varphi_B / \rho_B}, \quad (8)$$

где φ – концентрация флокулянта (г/дм³), φ_B – концентрация воды (г/дм³), ρ – плотность раствора флокулянта (кг/м³), ρ_B – плотность воды (кг/м³).

Результаты расчетов величин представлены в таблице 5.

Таблица 5

Величины объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками							
Флокулянт	Температура, К	Ионная сила, μ					
		0	0,067	0,134	0,268	0,536	1,072
		Объемная доля дисперсной фазы с гидратными оболочками (φ_{Γ})					
А-1510	313	4,30	2,09	1,89	1,43	1,42	0,84
	298	6,95	3,82	2,65	3,10	2,68	2,35
	277	11,05	6,17	4,31	5,25	2,46	1,97
Н-150	313	0,66	0,54	0,51	0,49	0,48	0,75
	298	1,82	1,88	1,41	0,86	0,74	0,62
	277	1,33	1,04	0,79	0,71	0,56	1,50

С увеличением ионной силы растворов величина объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками равномерно уменьшается. Но для исследуемых флокулянтов А-1510 и Н-150 не наблюдается строгой зависимости между значением ионной силы растворов и рассматриваемой величиной.

Результаты расчетов величины объемной доли дисперсной фазы без гидратных оболочек представлены в таблице 6.

Таблица 6

Величины объемной доли дисперсной среды без гидратных оболочек	
Флокулянт	Объемная доля дисперсной фазы без гидратных оболочек (ϕ^I)
А-1510	0,0028
Н-150	0,0029

Толщину гидратных оболочек частиц флокулянтов определяли согласно следующему выражению:

$$\delta = r \cdot \left(\frac{\phi_{\Gamma}}{\phi^I} \right)^{\frac{1}{3}} - 1, \quad (9)$$

где r – радиус частиц, ϕ^I – объемная доля дисперсной фазы без гидратных оболочек, ϕ_{Γ} – объемная доля дисперсной фазы с гидратными оболочками.

Зависимость толщины гидратных оболочек слоя от ионной силы раствора флокулянтов представлена на рисунках 6, 7.

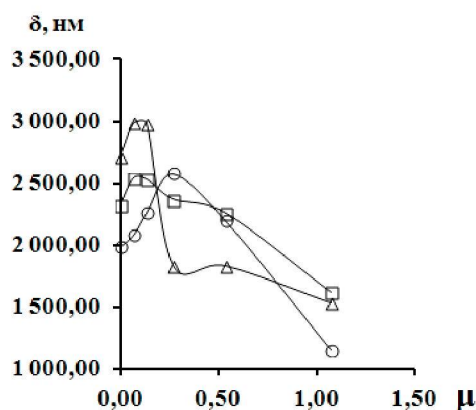


Рис. 6. Влияние ионной силы раствора на толщину гидратных оболочек флокулянта А-1510: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

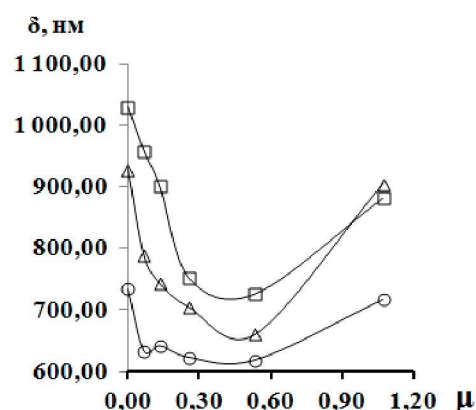


Рис. 7. Влияние ионной силы раствора на толщину гидратных оболочек флокулянта Н-150: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

Из представленных ранее результатов видно, что с ростом ионной силы растворов толщина диффузного слоя частиц флокулянтов уменьшается. Аналогичная зависимость наблюдается и для значений толщины гидратной оболочки, напрямую зависящих от величин вязкости растворов и объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками, которые уменьшаются с увеличением ионной силы растворов.

Но необходимо отметить, что для флокулянтов А-1510 и Н-150 не наблюдается строгой зависимости между значением ионной силы растворов и рассматриваемой величиной. Это может быть связано с различием в строении молекул флокулянтов, наличием в их структуре группировок, влияющих на взаимодействие между молекулами.

Расчет молекулярной массы флокулянтов. Для нахождения молярной массы флокулянта необходимо было найти значение характеристической вязкости, которое можно рассчитать по формуле [10]:

$$\eta_{пр} = \eta_{уд} / C, \quad (10)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора флокулянта, C – концентрация флокулянта в растворе (г/дл).

Значение удельной вязкости ($\eta_{уд}$) рассчитывали с использованием значений относительной вязкости раствора флокулянта $\eta_{отн}$, величины которых находили с применением соотношения:

$$\eta_{отн} = \eta / \eta_0, \quad (11)$$

где η – вязкость растворов флокулянта (Па·с), η_0 – вязкость чистого растворителя.

Удельную вязкость растворов рассчитывали по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1. \quad (12)$$

В результате расчетов были получены следующие величины относительной, удельной и приведенной вязкостей для флокулянтов А-1510 и Н-150 при различной ионной силе (табл. 7, 8).

Таблица 7

Зависимость относительной, удельной и приведенной вязкости флокулянта А-1510 от концентрации

Концентрация раствора флокулянта А-1510 $C \cdot 10^3$ г/дм ³	$\eta_{отн}$			$\eta_{уд}$			$\eta_{пр}$		
	Т, К			Т, К			Т, К		
	277	298	313	277	298	313	277	298	313
1	4,48	3,55	2,74	3,48	2,55	1,74	3,48	2,55	1,74
2	8,84	8,00	4,76	7,84	7,00	3,76	3,92	3,50	1,88
3	15,08	11,49	5,40	14,08	10,49	4,40	4,69	3,49	1,45
4	23,77	16,28	9,68	22,77	15,28	8,68	5,69	3,82	2,17
5	27,62	17,38	10,76	26,62	16,38	9,76	5,32	3,28	1,95
6	28,67	25,26	1,68	27,67	24,26	12,68	4,61	4,04	2,11
7	43,00	33,54	16,91	42,00	32,35	15,91	6,00	4,62	2,27
8	59,58	41,20	28,26	58,58	40,20	27,26	7,32	5,03	3,41
9	65,03	45,34	30,60	64,03	44,34	29,60	7,11	4,93	3,29

Таблица 8

Зависимость относительной, удельной и приведенной вязкости флокулянта Н-150 от концентрации

Концентрация раствора флокулянта Н-150 $C \cdot 10^3$ г/дм ³	$\eta_{отн}$			$\eta_{уд}$			$\eta_{пр}$		
	Т, К			Т, К			Т, К		
	277	298	313	277	298	313	277	298	313
1	1,40	2,76	1,25	0,40	1,76	0,25	0,40	1,76	0,25
2	2,16	3,30	1,30	1,16	2,30	0,30	0,58	1,15	0,15
3	2,93	3,75	1,48	1,93	2,75	0,48	0,64	0,92	0,16
4	3,03	4,53	1,51	2,03	3,53	0,51	0,51	0,88	0,13
5	3,31	4,56	1,65	2,31	3,56	0,65	0,462	0,71	0,13
6	4,41	5,62	1,92	3,41	4,62	0,92	0,57	0,77	0,15
7	4,55	7,26	2,12	3,55	6,26	1,12	0,507	0,95	0,16
8	5,43	8,66	2,37	4,43	7,66	1,37	0,55	0,96	0,17
9	8,02	11,50	3,45	7,02	10,50	2,45	0,78	1,17	0,27

Для расчета молекулярной массы флокулянтов использовалась следующая формула:

$$\lg M_r = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}, \quad (13)$$

где η – характеристическая вязкость; K – константа Кирквуда; α – константа, которая в зависимости от природы растворителя имеет значение 0,5-1. В результате расчетов были получены следующие значения молекулярной массы (г/моль) флокулянтов А-1510 и Н-150 (табл. 9).

Таблица 9

Значение молекулярной массы флокулянтов А-1510 и Н-150

Флоку- лянт	Т, К	Молярная масса флокулянта М, г/моль					
		Ионная сила μ					
		0	0,067	0,134	0,268	0,536	1,072
А-1510	277	758577,57	52807,46	323593,66	247316,73	46256,52	37915,94
	289	559757,60	235504,93	271331,37	245470,89	158489,32	158489,32
	313	223872,11	446683,59	104712,85	12589,48	732869,13	305660,57
Н-150	277	65665,91	67311,64	18736,10	30710,15	6300,65	68965,46
	289	242562,96	237841,42	178165,79	56676,01	25327,86	7580,31
	313	18029,11	16631,77	8297,50	10522,43	3898,94	33715,47

Таким образом, можно отметить, что для данных веществ не наблюдается строгой зависимости изменения молекулярной массы с изменением ионной силы раствора.

Полученные результаты могут быть использованы для изучения процессов взаимодействия частиц флокулянтов А-1510 и Н-150 в водных растворах или изменения ионной силы (солевые растворы). В связи с этим, проанализировав полученные в ходе исследований данные, можно предположить механизм адсорбции флокулянтов А-1510 и Н-150 на сорбентах различных типов, что и является целью нашего дальнейшего исследования.

Изучение адсорбции флокулянтов А-1510 и Н-150 на опоках Астраханской области. Исследование включало в себя построение изотерм сорбции, расчет предельной емкости сорбента, констант сорбции, термодинамических характеристик (изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG), энтропии (ΔS)), характеристик кинетики сорбции, расчет констант скорости сорбции, изменение энтропии образования активированного комплекса ($\Delta S^\ddagger$), энергии активации формирования адсорбционного комплекса ($E_{акт}$). Это дает возможность сделать выводы о глубине протекания сорбционных процессов и описания устойчивости адсорбционного комплекса [7, 9].

Получение данных для построения градуировочного графика. Так как растворы изучаемых веществ представляют собой вязкие жидкости, и их вязкость зависит от концентрации вещества, то при определенной температуре можно судить о концентрации вещества по его вязкости. Главное условие состоит в том, чтобы исходный раствор был жидкотекучим.

В серию из 10 пробирок вносили от 0 до 9,0 см³ раствора одного из флокулянтов и довели объемы растворов дистиллированной водой до 10 см³. Из каждой пробирки отобрали пробы веществ и измерили время истечения жидкости. По результатам измерений строили градуировочные графики.

Адсорбция флокулянтов А-1510 и Н-150 на опоках Астраханской области. В серию из 10 пробирок вносили 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 см³ раствора флокулянта и довели объемы растворов дистиллированной водой

до 10 см³. В полученный раствор вносили по 1 г сорбента, встряхивали 10 мин., отстаивали, центрифугировали при 3000 об./мин. После отделения жидкостей измеряли их вязкость. По градуировочным графикам определяли равновесные концентрации исследуемых веществ. Опыты проводили при 277, 298, 313 К. Строили изотермы сорбции в координатах «сорбция Γ – равновесная концентрация c » (рис. 8, 9). Сорбцию (Γ) рассчитывали по уравнению [7, 9]:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - c) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (14)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация сорбата, г/дм³; V – объем исследуемого раствора, см³; c – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, г/дм³; m – масса сорбента, г.

На рисунках 8, 9 представлены изотермы сорбции флокулянтов А-1510 и Н-150.

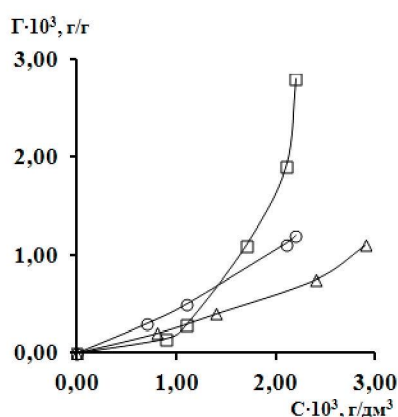


Рис. 8. Влияние температуры на адсорбцию флокулянта А-1510:
Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

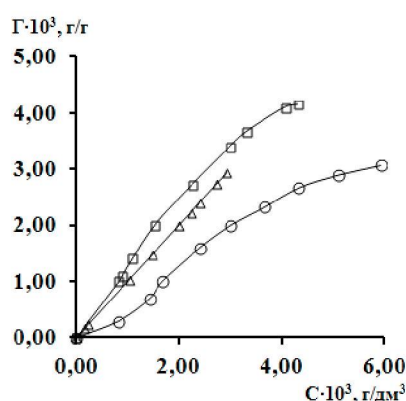


Рис. 9. Влияние температуры на адсорбцию флокулянта Н-150:
Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

Изотермы сорбции были перерасчитаны в изотермы уравнения Ленгмюра (рис. 10, 11), а с их использованием были рассчитаны константы сорбции (K) и величина предельной сорбции (Γ_{∞}) при 277, 298 и 313 К.

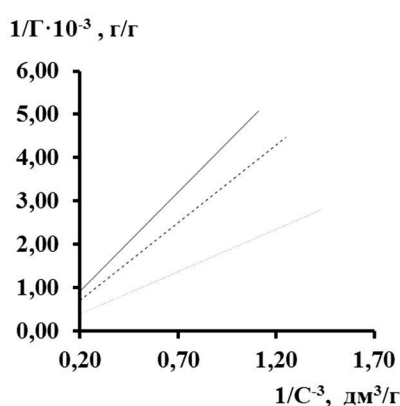


Рис. 10. Изотермы сорбции по Ленгмюру в прямолинейной форме для флокулянта А-1510: « - - » – 277 К; « — » – 298 К; « ... » – 313 К

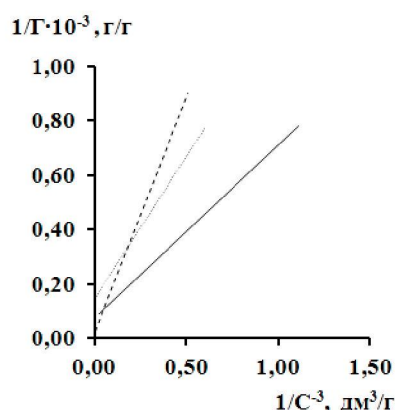


Рис. 11. Изотермы сорбции по Ленгмюру в прямолинейной форме для флокулянта Н-150: « - - » – 277 К; « — » – 298 К; « ... » – 313 К

По величинам констант сорбции были рассчитано изменение энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG), а с их использованием – значения изменения энтропии (ΔS):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_i - T_k}, \quad (15)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i, \quad (16)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i}. \quad (17)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 10.

Таблица 10

Основные характеристики сорбции флокулянтов А-1510 и Н-150
 ($n = 6, P = 0,95, t_p = 2,57$)

Определяемая характеристика	Температура, К	Флокулянт	
		А-1510	Н-150
Константы сорбции $\cdot 10^2$	277	1,6 $\pm$ 0,16	0,40 $\pm$ 0,04
	298	2,11 $\pm$ 0,21	0,52 $\pm$ 0,05
	313	1,13 $\pm$ 0,11	0,45 $\pm$ 0,05
– ΔG , кДж/моль	277	26,90 $\pm$ 2,69	20,95 $\pm$ 2,10
	298	30,54 $\pm$ 3,05	21,05 $\pm$ 2,10
	313	28,29 $\pm$ 2,83	22,81 $\pm$ 2,28
– ΔH , кДж/моль	В пределах от 272 до 313 К	7,48 $\pm$ 0,75	6,23 $\pm$ 0,62
ΔS , Дж/моль·К	277	70,11 $\pm$ 7,01	53,14 $\pm$ 5,31
	298	77,38 $\pm$ 7,74	49,73 $\pm$ 4,97
	313	66,49 $\pm$ 6,65	52,97 $\pm$ 5,30
Емкость сорбента (Γ_∞), мг/г	277	3,33 $\pm$ 0,33	12,5 $\pm$ 1,25
	298	5,26 $\pm$ 0,53	33,0 $\pm$ 3,30
	313	6,67 $\pm$ 0,67	17,0 $\pm$ 1,70

Анализ результатов позволяет сделать заключение о том, что сорбция флокулянтов на опоках Астраханской области происходит достаточно активно. Величины изменения изобарно-изотермического потенциала свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции.

Кинетика сорбции флокулянтов А-1510 и Н-150 на опоках Астраханской области. Изучение кинетики сорбции флокулянтов включало в себя построение изотерм кинетики сорбции на основании измерения вязкости растворов во времени, расчет констант скорости сорбции, изменение энтропии образования активированного комплекса ($\Delta S^\ddagger$), энергии активации формирования адсорбционного комплекса ($E_{акт}$). Время установления сорбционного равновесия необходимо для характеристики и описания равновесных процессов, а величина изменения энтропии активации формирования активированного комплекса – для установления механизмов сорбции флокулянтов на опоках Астраханской области.

Порядок проведения работы. В колбу с раствором с определенной концентрацией вносили 20 г мелкораздробленного сорбента, одновременно включали секундомер, быстро перемешивали смесь. Полученные растворы исследовали при температурах 298, 277 и 313 К. Через определенные промежутки

времени отбирали пробы мутного раствора, отфильтровывали через стеклянный фильтр или центрифугировали их. Отбор проб проводили через определенные промежутки времени до 20 мин. Из осветленных фракций каждой пробы отобрали пробу раствора и измеряли время истечения жидкости.

По величинам вязкости были построены изотермы кинетики сорбции в координатах «динамическая вязкость (η) – время (τ)» (рис. 12, 13).

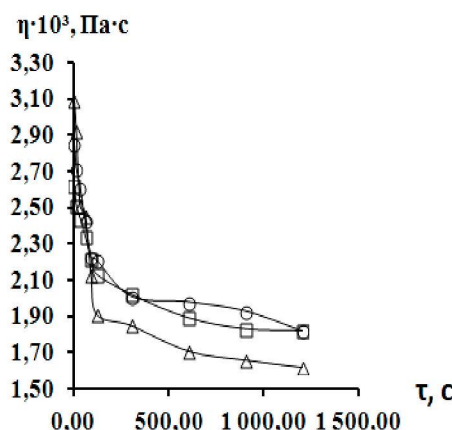


Рис. 12. Изотермы кинетики сорбции флокулянта А-1510 на опоках Астраханской области: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

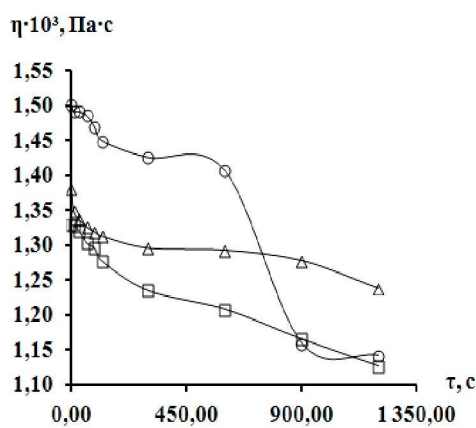


Рис. 13. Изотермы кинетики сорбции флокулянта Н-150 на опоках Астраханской области: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

По результатам исследований были рассчитаны константы кинетики сорбции, $S^\#$ и $E_{акт}$ флокулянтов на опоках Астраханской области при температурах 277, 298 и 313 К:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\eta_0}{\eta_i}, \quad (18)$$

где η_0 – исходная динамическая вязкость, Па·с; η_i – вязкость в момент времени τ , Па·с; τ – время, с.

По графику Аррениуса в координатах « $\ln K - 1/T$ » рассчитаны величины энергии активации кинетики сорбции ($E_{акт}$), а также с использованием уравнения Эйринга – изменение энтропии образования сорбционных комплексов ($S^\#$):

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R} \quad (19)$$

В уравнении (19) PZ_0 – предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса, $\Delta S^\#$ – изменение энтропии активации формирования активированного комплекса, R – газовая постоянная, T – температура.

Результаты расчетов констант кинетики сорбции, $E_{акт}$ и $\Delta S^\#$ флокулянтов А-1510 и Н-150 на опоках Астраханской области приведены в таблице 11.

Таблица 11

Термодинамические характеристики кинетики сорбции флокулянтов А-150 и Н-150 на опоках Астраханской области ($n = 6, P = 0,95, t_p = 2,57$)

Определяемая характеристика	Температура, К	Флокулянт	
		А-1510	Н-150
Константы скоростей $K \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температурах, К	277	2,82±0,28	0,476±0,05
	298	1,35±0,14	0,655±0,07
	313	1,76±0,18	0,811±0,08
Еакт, кДж/моль	В пределах от 277 до 313 К	3,03±0,30	5,19±0,52
$-\Delta S^\#,$ Дж/моль·К	277	86,17±8,62	56,90±5,69
	298	92,32±9,23	53,22±5,32
	313	80,70±8,07	56,29±5,63

Практически для всех изученных сорбционных процессов характерен достаточно крутой начальный участок изотерм кинетики сорбции. Как видно из результатов опытов, сорбция протекает достаточно быстро и заканчивается за две минуты. Это позволяет сделать вывод о том, что сорбат очень активно сорбируется на опоках Астраханской области.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности сорбционных процессов и подтверждают предположение об использовании опок Астраханской области с целью удаления высокомолекулярных органических веществ, таких как флокулянты из вод различного происхождения.

Список литературы

1. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – Москва : Стройиздат, 1984. – 200 с.
2. Герасимов Г. Н. Процессы коагуляции – флокуляции при обработке поверхностных вод / Г. Н. Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 3. – С. 26–31.
3. Куренков В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // Соревский образовательный журнал. – 1997. – № 7. – С. 57–63.
4. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1984. – 343 с.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – Москва : Химия, 1982. – 400 с.
6. Фролов Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский. – Москва : Химия, 1986. – 216 с.
7. Шачнева Е. Ю. Адсорбция меди и цинка из водных растворов активными углями / Е. Ю. Шачнева, А. С. Зухайраева, Э. М. Магомедова // Наука Красноярья. – 2013. – № 1 (06). – С. 199–214.
8. Шачнева Е. Ю. Влияние ионной силы на физико-химические свойств частиц флокулянтов / Е. Ю. Шачнева, Н. М. Алыков // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : материалы IV Международной научной конференции. – Астрахань : ИД «Астраханский университет». – 2010. – С. 117–125.
9. Шачнева Е. Ю. Извлечение кадмия из водных растворов нефтяных месторождений модифицированными сорбентами / Е. Ю. Шачнева, Н. М. Алыков, Д. Е. Арчибасова // Геология, география и глобальная энергия. – 2012. – № 3 (46). – С. 114–123.
10. Шачнева Е. Ю. Изучение физико-химических свойств частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в водных растворах / Е. Ю. Шачнева, З. А. Магомедова, Х. З. Малачиева // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 1 (32). – С. 152–156.
11. Шачнева Е. Ю. Исследование механизма сорбции флокулянтов и поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А / Е. Ю. Шачнева // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : материалы VIII Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых. – Саратов : Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 2011. – С. 29–31.

12. Шачнева Е. Ю. Исследование физико-химических свойств частиц флокулянтов в зависимости от ионной силы растворов / Е. Ю. Шачнева, Н. М. Алыков // В мире научных открытий. – 2010. – № 4 (10), часть 5. – С. 28–31.
13. Шачнева Е. Ю. Оценка влияния флокулянтов различных классов на природные и промышленные объекты / Е. Ю. Шачнева, Н. М. Алыков // Чистая вода – 2009 : материалы Международной научно-практической конференции. – Кемерово, 2009. – С. 146–151.
14. Шачнева Е. Ю. Поверхностно-активные вещества в объектах окружающей среды. Методы очистки сточных вод : учебное пособие / Е. Ю. Шачнева. – Германия : Lambert. Academic Publishing, 2013. – 65 с.
15. Шачнева Е. Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. Ю. Шачнева. – Махачкала, 2011. – 139 с.

References

1. Veytser Yu. I., Mints D. M. *Vysokomolekulyarnye flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnnykh i stochnykh vod* [Macromolecular flocculants processes natural and waste waters], Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 200 p.
2. Gerasimov G. N. *Protsessy koagulyatsii – flokulyatsii pri obrabotke poverkhnostnykh vod* [The processes of coagulation – flocculation in the processing of surface waters]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering], 2001, no. 3, pp. 26–31.
3. Kurenkov V. F. *Poliakrilamidnye flokulyanty* [The polyacrylamide flocculants]. *Sorovskiy obrazovatelnyy zhurnal* [Soros Educational Journal], 1997, no. 7, pp. 57–63.
4. Lipatov Yu. S. *Kolloidnaya khimiya polimerov* [Colloidal chemistry of polymers], Kiev, Naukova dumka Publ., 1984. 343 p.
5. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of Colloid Chemistry], Moscow, Khimiya Publ., 1982. 400 p.
6. Frolov Yu. G., Grodskiy A. S. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoy khimii* [The laboratory work and tasks of colloid chemistry], Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.
7. Shachneva Ye. Yu., Zukhayraeva A. S., Magomedova E. M. Adsorbtsiya medi i tsinka iz vodnykh rastvorov aktivnymi uglyami [Adsorption of copper and zinc from water solutions of active coals]. *Nauka Krasnoyarsk* [Krasnoyarsk Science], 2013, no. 1 (06)., pp. 199–214.
8. Shachneva Ye. Yu., Alykov N. M. Vliyaniye ionnoy sily na fiziko-khimicheskie svoystva chastits flokulyantov [Effect of ionic strength on the physicochemical properties of the particles flocculants]. *Fundamentalnye i prikladnye problemy sovremennoy khimii : materialy IV Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii* [Fundamental and applied problems of modern chemistry. Proceedings of the IV International scientific conference], Astrakhan, Astrakhan University Publ. House, 2010, pp. 117–125.
9. Shachneva Ye. Yu., Alykov N. M., Archibasova D. Ye. Izvlechenie kadmia iz vodnykh rastvorov neftyanykh mestorozhdeniy modifitsirovannymi sorbentami [Recovery of cadmium from water solutions oil field of modified sorbents]. *Geologiya, geografiya i globalnaya energiya* [Geology, Geography and Global Energy], 2012, no. 3 (46), pp. 114–123.
10. Shachneva Ye. Yu., Magomedova Z. A., Malachieva Kh. Z. Izuchenie fiziko-khimicheskikh svoystv chastits karboksimetiltseilyulozy (KMTs) v vodnykh rastvorakh [Study of physico-chemical properties of particles of carboxymethyl cellulose in aqueous solutions]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* [Food Processing: Techniques and Technology], 2014, no. 1 (32), pp. 152–156.
11. Shachneva Ye. Yu. Issledovanie mekhanizma sorbtsii flokulyantov i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na sorbente SV-1-A [The study sorption mechanism of flocculants and surfactants on the sorbent CB-1-A]. *Sovremennye problemy teoreticheskoy i eksperimentalnoy khimii : materialy VIII Vserossiyskoy interaktivnoy (s mezhdunarodnym uchastiem) konferentsii molodykh uchenykh* [Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry. Proceedings of the VIII All-Interactive (with International Participation) Conference of Young Scientists], Saratov, Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky, 2011, pp. 29–31.
12. Shachneva Ye. Yu., Alykov N. M. Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv chastits flokulyantov v zavisimosti ot ionnoy sily rastvorov [The study the physicochemical properties of the particles flocculants, depending on the ionic strength solutions]. *V mire nauchnykh otkrytiy* [In the World of Scientific Discoveries], 2010, no. 4 (10), chapter 5, pp. 28–31.
13. Shachneva Ye. Yu., Alykov N. M. Otsenka vliyaniya flokulyantov razlichnykh klassov na prirodnye i promyshlennyye obekty [Assessment of the impact of flocculants of different classes of natural and industrial facilities]. *Chistaya voda – 2009 : materialy Mezhdunarodnoy nauchno-*

prakticheskoy konferentsii [Clean Water – 2009. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference], Kemerovo, 2009, pp. 146–151.

14. Shachneva Ye. Yu. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva v obektakh okruzhayushchey sredy. Metody ochistki stochnykh vod* [The surfactants in the environment. Wastewater treatment methods], Germany, Lambert. Academic Publishing, 2013. 65 p.

15. Shachneva Ye. Yu. *Fiziko-khimiya adsorbtsii flokulyantov i sinteticheskikh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na sorbente SV-1-A* [Physical chemistry and synthetic flocculants adsorption of surfactants on the sorbent CB-1-A], Makhachkala, 2011. 139 p.

ДИНАМИКА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ УРБОЭКОСИСТЕМ

Синцов Александр Владимирович

кандидат географических наук, старший преподаватель

Астраханский государственный университет

414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

E-mail: limsav@yandex.ru

Бармин Александр Николаевич

доктор географических наук, профессор

Астраханский государственный университет

414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

E-mail: abarmin60@mail.ru

Валов Михаил Викторович, аспирант

Астраханский государственный университет

414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

В условиях современной урбанизации происходит интенсивное техногенное изменение почвенного покрова городских экосистем. Современная урбоэкосистема представляет собой антропогенно-преобразованную природную среду (созданную для благоприятного проживания человека) с высокими показателями динамики техногенных процессов (в том числе пространственное перемещение и аккумуляция токсичных веществ в урбопочве). Одной из составляющих техногенного изменения городской среды является загрязнение почвенного покрова урбанизированных территорий тяжелыми металлами, которые относятся к биохимическим активным техногенным веществам. Им свойственна повышенная токсичность и способность накапливаться в живом организме (тем самым тяжелые металлы являются источником повышенной опасности для организма городского населения в результате постоянного контакта с ними), нарушая его здоровое функционирование. Таким образом, процесс загрязнения почвогрунтовой толщи городской территории тяжелыми металлами представляет собой одну из самых важных и насущных проблем урбоэкологии. Масштабный процесс техногенного воздействия на почву и грунт в городах соответственно имеет значительное количество антропогенных источников, к которым относятся объекты энергетики, свалки с бытовыми и промышленными отходами, городская коммунальная и транспортная система. Развитие строительной деятельности и работ по благоустройству городской территории приводит также к процессу загрязнения тяжелыми металлами почвенного покрова города. В связи с тем, что город Астрахань представляет собой крупную динамично развивающуюся урбоэкосистему, в границах которой процессы техногенеза